

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-059621

(43)Date of publication of application : 16.03.1987

(51)Int.Cl.

C08G 8/28
C08G 8/28
C08G 8/36
C08G 8/36
C08G 12/40
C08G 12/40
C08G 12/42
C08G 12/42

(21)Application number : 60-200208

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 10.09.1985

(72)Inventor : ITO HIROSHI
SHIRAI HIROYOSHI
HAYAKAWA TADAO
HIRAHARA HIROKAZU
HOJO NOBUMASA

(54) PHTHALOCYANINE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a phthalocyanine polymer having a deodorizing effect and being applicable to, e.g., a resin-finishing material, by addition-polymerizing a specified monomer having a phthalocyanine residue.

CONSTITUTION: A phthalocyanine polymer obtained by addition-polymerizing a monomer of the formula [wherein Pc is a phthalocyanine residue, R is H or -LOH (wherein L is a lower alkylene) and $n \geq 1$].

Although the conversion, phthalocyanine content, etc., of said polymer may vary with the polymerization process used, the kind of the condensible monomer used, etc., and may be changed according to use, the phthalocyanine content is usually 50wt% or below. The molecular weight can not be determined because the polymer is insoluble and infusible. Most of the polymers are blue to green, are very hard and can not be dissolved at all in a solvent which dissolves phthalocyanine, such as cold concentrated sulfuric acid. This, polymer can be used as a resin-finishing material having a deodorizing effect and, in addition, as a colorant layer for optical recording layers, electrophotographic carrier formation layers and organic solar batteries.

*Pc1c(C(=O)NHR)cc2ccccc12

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-59621

⑤ Int. Cl.⁴

C 08 G 8/28

8/36

識別記号

NBK

CHN

CHN

NBL

庁内整理番号

A-6561-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月16日

B-6561-4J ※審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 フタロシアニン重合体

⑯ 特 願 昭60-200208

⑰ 出 願 昭60(1985)9月10日

特許法第30条第1項適用 昭和60年3月11日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第50春季年会1985年講演予稿集Ⅱ」に発表

⑱ 発 明 者 伊 藤 弘 上田市国分1743

⑲ 発 明 者 白 井 汪 芳 長野県小県郡丸子町長瀬2-496

⑳ 発 明 者 早 川 忠 夫 上田市常入1-1-36

㉑ 発 明 者 平 原 洋 和 都城市下水流町329-1

㉒ 発 明 者 北 條 舒 正 上田市保屋藤塚611

㉓ 出 願 人 ティーディーケイ株式 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
会社

㉔ 代 理 人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称

フタロシアニン重合体

I 発明の背景

技術分野

本発明はフタロシアニン重合体に関する。

2. 特許請求の範囲

下記式(I)で示されるモノマーを付加縮合したことを特徴とするフタロシアニン重合体。

式(I)



(上記式(I)において、

Pcはフタロシアニン残基を表わし、

Rは、Hまたは-L-OH(ここで、Lは低級アルキレン基を表わす。)を表わし、nは1以上の整数である。)

先行技術とその問題点

金属フタロシアニンは、大きな π 電子共役系の中に金属イオンが存在するため、光吸収、電導、光電導、エネルギー交換、電極、触媒等の材料として注目され、種々研究が行われている。

本発明者らは、フタロシアニンを主鎖中ないし側鎖中に有するポリマーを種々提案

(Makromol. Chem. 30 1480 1981, 同 180 2073 1979等)し、高度な機能をもつ材料としうる旨を見出している。

また、特願昭59-39997号には電子線、紫外線等によって重合ないし架橋可能なモノマーとしてのフタロシアニンが開示されてい

る。

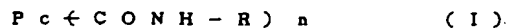
ところで、高分子金属錯体は、これが悪臭物質を触媒的に除去することを利用して消臭繊維などに利用されているが、これにフタロシアニン化合物およびその高分子化合物を用いると、これらが優れた消臭効果を発揮することが、本発明者らによって見い出されている〔フレグレンスジャーナル No. 72 (1985)〕。

このようなことから、高分子化のみならず、新規な重合可能なフタロシアニン化合物を用いて重合体を得ることができれば、より一層広い用途をもつ高機能材料が実現するものと思われる。

II 発明の目的

本発明の目的は、消臭能を有する樹脂加工材などに適用可能な高機能材料が実現できるフタロシアニン重合体を提供することにある。

式



上記式(I)において、RはHまたは $-LOH$ を表わす。

ここで、Lはアルキレン基を表わすが、アルキレン基は直鎖であっても、分岐を有するものであってもよい。そして、その炭素原子数は、1~5、特に1であることが好ましい。

そして、nは1以上の整数であり、一般に1~8の任意の整数であってよいが、通常、2、4または8、特に2または4である。

一方、Pcはフタロシアニンの1個以上の残基を表わし、

上記 $-CONH-R$ で示される基は、フタロシアニン環を形成するベンゼン環に結合するものである。

この場合、上記の基は、フタロシアニンのベンゼン環の任意の位置に結合するが、通常は3-位ないし4-位に結合するものである。

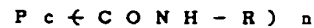
従って、上記の基の結合位置は、 $n=2$ で

III 発明の開示

このような目的は、下記の本発明によって達成される。

すなわち、本発明は下記式(I)で示されるモノマーを付加縮合したことを特徴とするフタロシアニン重合体である。

式(I)



(上記式(I)において、

Pcはフタロシアニン残基を表わし、

Rは、Hまたは $-LOH$ (ここで、Lは低級アルキレン基を表わす。)を表わし、nは1以上の整数である。)

IV 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明のフタロシアニン重合体は、下記式(I)で示されるモノマーを付加縮合して得られる。

は、3, 3'-、3, 4'-、3, 3"-、3, 4"-、4, 4'-である。

また、 $n=4$ では、3, 3', 3'', 3'''-を主とし、 $n=8$ では、3, 4, 3', 4', 3'', 4'', 3''', 4'''-を主とする。

さらに、フタロシアニンの中心原子には、特に制限はなく、Fe, Cu, Co, Niなどの他、V, Pb, Si, Ge, Sn, Al, Ru, Ti, Zn, Mg, Mn, Lu, VOなどの他、 H_2 も可能である。

ただ、これらのうちでは、Fe, Ni, Co, Cu, Mg, Al, Mn, SnまたはLuが好適である。

この場合、フタロシアニン環の上下には、さらに1ないし2の他の配位子が配位してもよい。

なお、フタロシアニン残基には、通常、他の置換基は結合しないが、Pcの特にベンゼン環にはカルボキシ基、スルホ基、アミノ基等の置換基が結合していてもよい。

前記式(I)で示されるモノマーから導出される構成単位は通常ポリマー主鎖中に含有される。

本発明の前記式(I)で示されるモノマー、 $Pc\{CONH_2\}_n$ (モノマーAとする) もしくは $Pc\{CONH-L-OH\}_n$ (モノマーBとする) と付加縮合可能な化合物との縮合ポリマーである。

重合体の重合率、フタロシアニン含有量等は、重合法、用いる縮合可能な化合物の種類などによって変化し、用途に応じて変更可能であるが、通常フタロシアニン含有量はモノマーA、Bの場合ともに50wt%以下である。

そしてフタロシアニン含有量によって重合体を樹脂として用いる場合、多少、樹脂の種類によっては異なるが熱的性質が改善されるものもある。

また、分子量は、重合体が不溶不融のため測定不能である。

また、重合体は、ほとんどのものが青～緑色

例えば、尿素樹脂においては、赤外吸収スペクトルは、前記の出発物質のフタロシアニン化合物と比べて、一般に、重合により3300～3400 cm^{-1} の ν_{OH} は減少し、2900 cm^{-1} 付近の ν_{CH} が増加する。1550～1660 cm^{-1} のアミドに帰属される吸収はブロードとなり、尿素樹脂と同じ挙動を示す。

前記式(I)で示されるモノマーとの付加縮合に用いるものとしては、このようなモノマーと付加縮合可能な化合物、すなわち、モノマー、オリゴマー、プレポリマーであれば特に制限はない。

すなわち、フェノール、o, m, p-クレゾール、フェノールハライド、メチルフェノール、エチルフェノール、n-ブチルフェノール、tert-ブチルフェノール、ビスフェノール、p-フェニルフェノール、キシレン、レゾール、ノボラック等のフェノール類；

尿素、モノメチロール尿素、モノメチロール尿素メチルエーテル、ジメチロール尿素、ジメ

を呈し、非常に硬いもので、冷温硫酸等のフタロシアニンを溶解する溶媒に対してもまったく不溶である。

重合体の吸収スペクトルは、出発物質の前記のフタロシアニン化合物のものとほとんど変わらず、高分子反応によりポリマー側鎖にフタロシアニンを導入した場合と異なる。この結果、フタロシアニンを含むポリマーの合成方法が、従来の高分子反応による側鎖へのフタロシアニンの導入から、本発明により、付加縮合によるポリマー鎖中に種々の形で導入可能となった。

またフタロシアニン含有量を高くすると、600nm付近に広い吸収帯が得られる。これは、フタロシアニン環がスタック、もしくは集合した状態に起因する吸収である。そして、重合溶液の吸収スペクトルとの比較からフタロシアニン環は溶液時は均一に分散していて、重合により濃縮固定化されたとき集合してきていることがわかる。

チロール尿素ジメチルエーテル、トリメチロール尿素、トリメチロール尿素トリメチルエーテル、ウロン、メチレンジ尿素、モノメチロールメチレンジ尿素、ジメチロールメチレンジ尿素、ジメチレントリ尿素、モノメチロールジメチレントリ尿素、ジメチロールジメチレントリ尿素、ジメチロールオキシメチレンジ尿素、プロピリレンジ尿素などの尿素およびそのエーテル誘導体等の尿素類；

メラミン、モノメチロールメラミン、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、およびこれらのエーテル誘導体、メラミンプレポリマー類等のメラミン類；

その他、アニリン、トルイジン、ナフチルアミン、ベンジルアニリン、ジフェニルグアニジン、ジメチルアニリン等のアミノ系樹脂；

トルエンスルホン酸アミド、ナフタレンスルホンアミド、テトラヒドロナフタレンスルホンアミド、スルホンアミドベンズアミド、ベンゼン- m -ジスルホンアミド、キシレンジスルホ

ンアミド、アニリンスルホンアミド等の芳香族スルホンアミド樹脂；

ベンゼン、トルエン、メシチレン、ジフェニルナフタレン、ポリメチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素樹脂などのモノマー、オリゴマーおよびプレポリマーが使用可能である。

なお、プレポリマーとしては平均分子量が2000程度のものがよい。これらは2種以上用いてもよい。

なお、これら付加縮合モノマー等に対し、フタロシアニンモノマーは重量比で20～50wt%程度用いればよい。

このようなフタロシアニン重合体は、以下のようにして合成される。

まず、前記式(I)で示されるモノマー、 $Pc\{CONH_2\}_n$ および $Pc\{CONH-L-OH\}_n$ の合成法について述べる。

$Pc\{CONH_2\}_n$ はフタロシアニン環の周辺に通常 $n=2, 4$ ないし8のアミド基を有

よい。

反応系の溶媒としては水等を用いる。

そして、モノマー原料は、1～50%程度、特に5～25%程度の水溶液とする。

また、酸性触媒としては、塩酸、シュウ酸等を用いる。一方、塩基性触媒としては、塩化アンモニウム、ヘキサメチレンテトラミン等を用いる。

触媒量はモノマーに対して0.1～2%程度とする。

また、重合体を得る際には、ガラス、PET等の基板上に薄膜成形が可能で、得られた薄膜状樹脂は1μm程度の膜厚で高い吸光度を示す。

このようにして得られた重合体は、消臭能を有する樹脂加工剤として用いることができ、例えば、消臭繊維などとして使用することが可能となる。

また、光記録層、電子写真キャリア生成層、有機太陽電池の色素層などとしても用いること

するアミド誘導体であり、トリメリット酸無水物またはその誘導体、尿素、金属塩化物より合成される。

$Pc\{CONH-L-OH\}_n$ は、次のように合成する。上記のアミド誘導体に所望とするフタロシアニン化合物のLに応じて選択したアルデヒド(例えば、 $HCHO$ 、 CH_3CHO 等)水溶液を加え、水酸化ナトリウム等の塩基触媒下、室温程度で数～数十時間程度反応させる。

反応後、多量の水に溶解し、遠別後濃縮し、メタノール、エタノール等により再び結晶を得る。

このように合成したフタロシアニン化合物およびこれと付加縮合可能な化合物を、酸もしくは塩基性触媒下、または熱により付加縮合反応をおこなわせ、重合体を得る。

反応条件は、用いる付加縮合可能な化合物によって変わるが、一般に反応温度は100～150℃、反応時間は2～36時間とするのが

ができる。

V 発明の具体的作用効果

本発明におけるフタロシアニン重合体は、前記式(I)で示されるモノマーを付加縮合させているため、消臭能を有する樹脂加工剤、光記録層、電子写真キャリア生成層、有機太陽電池の色素層などに適用可能な高機能材料とすることができ。

この場合、付加縮合体化合物としては、それぞれ、フタロシアニンを主鎖中に含有するフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂等を得ることができる。

これら反応生成物としての樹脂中には50wt%に至る含有量でフタロシアニンを導入することができる。

そして、これら樹脂は薄膜成形が可能で1μm程度の膜厚まで成膜が可能である。

VI 発明の具体的実施例

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

トリメリット酸無水物と尿素と CoCl_2 とにより $\text{Pc}(\text{CONH}_2)_4$ (中心原子: Co (II)) を合成した。

同様にして中心原子が Ni (II)、 Mg (II)、 Al (III)、 Mn (II)、 Fe (III)、 Cu (II)、 Sn (II)、 Lu (III) のものも合成した。

次に、このように合成した $\text{Pc}(\text{CONH}_2)_4$ (Pc 化合物) を従来の方法によりフェノール、尿素、メラミンの各々とホルマリンとを反応させて合成したノボラック、レゾール、ジメチロール尿素、ポリメチロール尿素、メチロールメラミン、ポリメラミン (メラミン-ホルムアルデヒド混合物を 1 時間還流したもの) とそれぞれ反応させ、目的物を得た。

この場合溶媒としては水を用い、原料 (モノ

マー) 濃度は 5 ~ 25 % とした。また、触媒としては、酸性触媒として塩酸またはショウ酸、塩基性触媒として塩化アンモニウムまたはヘキサメチレンテトラミンを用い、触媒量はモノマーに対して 0.1 ~ 2 % とし 100 ~ 150 °C で 2 ~ 36 時間反応させた。

なお、Pc 化合物と前記プレポリマーとの割合は下記のとおりとした。併せて、反応生成物も示す。

プレポリマー	Pc 化合物 / プレポリマー (重量比)	反応生成物
ノボラック	≤ 25	フェノール樹脂
レゾール	≤ 25	フェノール樹脂
ジメチロール尿素	≤ 50	尿素樹脂
ポリメチロール尿素	≤ 50	尿素樹脂
メチロールメラミン	≤ 30	メラミン樹脂
ポリメラミン	≤ 30	メラミン樹脂

実施例 2

実施例 1 と同様に Co (II) フタロシアニンテトラアミド誘導体を合成した。

この誘導体 1.0 g に 35 % ホルマリン水溶液 10 ml を加え、1 N NaOH 水溶液 1 ml をさらに加えて蒸留水で適度に希釈し、室温で 24 時間反応させた。反応後、多量の水に溶解し、遠別して濃縮したものにメタノールを加え、 $\text{Pc}(\text{CONH}-\text{CH}_2\text{OH})_4$ (中心原子: Co (II)) 0.5 g を得た。

同様にして中心原子が Ni (II)、 Mg (II)、 Al (III)、 Mn (II)、 Fe (III)、 Cu (II)、 Sn (II)、 Lu (III) のものも合成した。

次に、上述のように合成した $\text{Pc}(\text{CONH}-\text{CH}_2\text{OH})_4$ (Pc 化合物) と実施例 1 の各プレポリマーとを実施例 1 と同様に反応させたところ、用いたプレポリマーに対応して実施例 1 と同様にフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂が得られた。

以上のようにして得られた樹脂は、青~緑色を呈し、非常に硬いもので冷濃硫酸等のフタロシアニンを溶解する溶媒に対してもまったく不溶であった。このように、これらの樹脂は不溶不融の固体であるため数平均分子量は測定不能であった。レゾールの樹脂化に関しては、一部熱重合中フタロシアニンが分解したと思われる茶褐色の樹脂が得られたが、これはレゾール重合中に生成するベンジルエーテルのエーテル結合部位による分解物の色と考えられる。

また、重合性は非常に高い。

尿素樹脂に関しては Pc 含有量が 20 wt % までは、得られた樹脂の熱的性質を非常に向上させ、50 wt % 以上樹脂中に導入することも可能であった。

尿素樹脂において赤外吸収スペクトルは、フタロシアニン 20 wt % 樹脂について、重合に

より3300~3400 cm⁻¹の ν_{OH} は減少し、2900 cm⁻¹付近の ν_{CH} が増加している。1550~1660 cm⁻¹のアミドに帰属される吸収はブロードとなり、尿素樹脂と同じ挙動を示した。

可視スペクトル測定の結果からフタロシアニン π を高くするとフタロシアニン環がスタック、もしくは集合した状態に起因した600 nm付近の広い吸収帯が得られた。重合溶液の吸収スペクトルとの比較からフタロシアニン環は溶液時は均一に分散していて重合により凝縮固定化されたとき集合してきていることがわかった。

樹脂化に関してはガラス基板上に薄膜成形が可能で1 μ m程度の膜厚で高い吸光度を示した。

実験例

前述のようにして得られた本発明の重合体である樹脂を用いて、消臭効果を調べたところ、

尿尿等の悪臭物質について良好な消臭効果を示した。

特許出願人 ティーディーケイ株式会社

代理人 弁理士 石井 陽一

第1頁の続き

⑨Int. Cl.⁴

C 08 G 12/40

12/42

識別記号

CHN

NCR

CHN

NCX

庁内整理番号

A-6561-4J

B-6561-4J